

A. LOPEZ AGUDO  
A. CORMA CANOS  
R. CID ARANEDA\*

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C.  
Serrano, 119  
Madrid (6)  
ESPAÑA

## CINETICA Y MECANISMO DE LA DESHIDROGENACION DE METILCICLOHEXANO CON UN CATALIZADOR DE PLATINO SOPORTADO SOBRE ZEOLITA YNa

## KINETICS AND MECHANISM OF METHYLCYCLOHEXANE DEHYDROGENATION OVER A PLATINUM SUPPORTED ON YNa ZEOLITE CATALYST

*Se ha estudiado la cinética de la reacción de deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno con un catalizador de platino soportado sobre zeolita YNa en el intervalo de temperatura 350-390 °C, a presiones parciales de metilciclohexano de 0,04 a 1,40 atm. y presiones de hidrógeno de 0,71 a 6,78 atm. Los resultados se ajustan satisfactoriamente a una ecuación de velocidad tipo Langmuir de adsorción sobre dos centros iguales, siendo el paso controlante la reacción de superficie. El tolueno e hidrógeno inhiben la reacción. La energía de activación aparente calculada fue de  $20 \pm 2$  kcal/mol. De datos suplementarios obtenidos con metilciclohexeno se deduce que el paso más lento de la reacción de superficie corresponde a la formación de metilciclohexeno.*

## 1. INTRODUCCIÓN

La reacción de deshidrogenación catalítica de ciclohexano y de sus derivados metil-derivados se ha estudiado muy extensamente, particularmente el ciclohexano. Examinando la bibliografía relativa a la deshidrogenación del ciclohexano se observa, sin embargo, que son varios los mecanismos que se han propuesto para la citada reacción y distintas las expresiones dadas para la velocidad de reacción global (1-7). En el caso del metilciclohexano, aunque el número de estudios que se conocen es menor, la situación también es bastante semejante (7-10).

En un trabajo previo (11) realizado a presión atmosférica se estudió la cinética de la deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno con un catalizador de Pt soportado sobre una zeolita YNa. Se propuso como mecanismo más probable el de adsorción sobre dos centros iguales, siendo el paso controlante de la velocidad la reacción de superficie. Sin embargo en dicho trabajo, debido a la desactivación del catalizador y a la influencia que sobre ella ejerce la presión de hidrógeno, así como a las limitaciones de la técnica experimental, no se pudieron determinar ni el valor de la constante específica de la velocidad de reacción, ni tampoco los valores de los coeficientes de adsorción. En el presente trabajo tratamos de confirmar la ecuación de velocidad previamente propuesta, ampliando el intervalo de medidas a presiones superiores a la atmosférica, y de aportar nuevos datos que nos permitan determinar los parámetros mencionados y, en consecuencia, los valores de la energía de activación aparente y los coeficientes de adsorción. Asimismo se aporta evidencia experimental en favor de que en el mecanismo secuencial de la deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno la etapa controlante de la velocidad de reacción corresponde a la formación del metilciclohexeno.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. MATERIALES

El metilciclohexano y el catalizador utilizados fueron los mismos que los del trabajo previo (11). El metilciclohexeno empleado corresponde a una mezcla del 92 % de 1-metilciclohexeno y 7,5 % de 2 y 3-metilciclohexenos, determinado por cromatografía de gases, que se sintetizó por alquilación de la ciclohexanona con yoduro de metil magnesio y su posterior deshidratación con bisulfato potásico, seguido de destilación fraccionada.

### 2.2. APARATO Y PROCEDIMIENTO

Las medidas a presión atmosférica se realizaron en el mismo reactor de vidrio del trabajo previo (11) y las de presión en un reactor metálico de acero inoxidable descrito en (12).

El procedimiento adoptado en las medidas y el método de análisis de los productos fueron también los mismos que los del trabajo previo (11), salvo en lo que concierne al modo de operar a presión.

\*Dirección actual: Instituto Central de Química, Universidad de Concepción, Concepción, CHILE.

### 3. RESULTADOS

Unos ensayos preliminares realizados en el reactor metálico a distintas presiones de hidrógeno, mostraron que en dichas condiciones el metilciclohexano se deshidrogenaba dando principalmente tolueno, acompañado de pequeñas cantidades de metilciclohexenos, las cuales generalmente no representaron rendimientos superiores al 1,5 % molar. En algunos casos, fundamentalmente a 350 °C, también se detectó la presencia de trazas de dimetilciclopentanos y más raramente de xilenos.

Se estudió, asimismo, en dichos ensayos si el catalizador sufría desactivación. Se comprobó que a una presión de 4 atm. la actividad se mantenía prácticamente constante con el tiempo y que a presiones inferiores a ese valor tenía lugar cierta desactivación; así, por ejemplo, operando a presiones próximas a 2 atm., al finalizar la primera hora la actividad catalítica disminuía aproximadamente un 25 % con respecto a la medida en los primeros 5 minutos de la reacción. Por ello en los experimentos en los que se trabajó a presiones de hidrógeno inferiores a 4 atm., análogamente a como se hizo en (11), la reacción se estudió en función del tiempo y después los resultados se extrapolaron a tiempo cero.

Las medidas en el reactor metálico se realizaron con cantidades de catalizador comprendidas entre 100 y 800 mg. y con flujos de metilciclohexano de  $1,60 \times 10^{-3}$  a  $2,98 \times 10^{-3}$  mol/min. Previamente se comprobó que en tales condiciones la reacción no parecía estar controlada por difusión. Se efectuaron dos series de medidas a presiones superiores a la atmosférica, en las que se mantuvo constante la presión de hidrógeno y se varió la presión de metilciclohexano y viceversa.

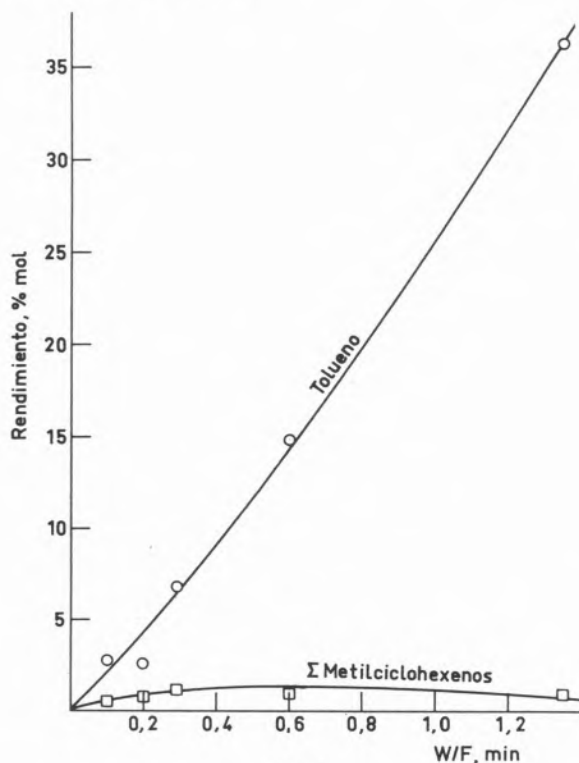


Fig. 1

Efecto del tiempo de contacto sobre el rendimiento a productos.  
Temperatura de reacción 390 °C.

Los valores de la conversión fueron inferiores al 5 %, por tanto, la velocidad de deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación en moles/min g cat. :

$$v = \frac{F \cdot \Delta x}{W}$$

siendo F el flujo de metilciclohexano, W el peso del catalizador y  $\Delta x$  la conversión de metilciclohexano a tolueno. Se ha considerado que esta aproximación es bastante satisfactoria, incluso para conversiones más elevadas, pues como puede verse en la figura 1 la correlación entre la conversión a tolueno y el parámetro W/F es prácticamente lineal en todo el intervalo estudiado. Estos resultados se obtuvieron a presión atmosférica, en el reactor de vidrio y a temperatura de 390 °C, con flujos de metilciclohexano y de hidrógeno constantes y distintos pesos de catalizador.

También se ha tenido presente que los resultados obtenidos en el reactor metálico y en el de vidrio en condiciones idénticas diferían bastante, debido muy probablemente a las diferencias en el diámetro de los reactores, ya que la reacción es fuertemente endotérmica. Por ello, con objeto de poder tratar todos los datos conjuntamente, los resultados del reactor metálico se han referido a los del reactor de vidrio mediante el correspondiente factor de proporcionalidad hallado experimentalmente con medidas efectuadas en ambos reactores.

Tabla 1

Temp. °C	$p_M$ atm.	$p_H$ atm.	$v \times 10^4$ mol/min. g
350	0,22	0,71	3,40
350	0,22	0,78	1,82
350	0,22	3,78	1,49
350	0,22	4,78	0,83
350	0,11	0,71	5,50
350	0,09	0,71	6,70
350	0,04	0,71	3,60
370	0,22	0,71	12,50
370	0,22	1,78	5,77
370	0,22	3,78	2,10
370	0,22	7,78	0,98
370	0,11	0,71	14,50
370	0,09	0,71	16,00
370	0,04	0,71	6,70
390	0,22	0,71	21,10
390	0,22	1,78	5,29
390	0,22	3,78	2,70
390	0,22	7,78	1,13
390	0,10	1,80	5,45
390	0,20	1,80	15,13
390	0,80	1,80	13,71
390	1,40	1,80	9,13
390	0,11	0,71	27,60
390	0,09	0,71	24,80
390	0,04	0,71	14,10

En la tabla 1 se resumen los datos de velocidad obtenidos a presiones superiores a la atmosférica, pero referidos a los del trabajo previo (11), los cuales también se incluyen en dicha tabla.

Por otra parte, también se efectuaron algunas medidas de la velocidad de deshidrogenación de los metilciclohexenos, en condiciones de reacción análogas a las del metilciclohexano. Se llevaron a cabo en el reactor metálico, a una presión parcial de hidrógeno de 3,78 atm., presión de metilciclohexenos de 0,22 atm., peso de catalizador de 200 mg y alimentación de metilciclohexenos de  $1,60 \times 10^{-3}$  mol/min. En la tabla 2 se muestra la distribución de productos que se obtuvieron a 15 y 30 minutos de reacción. Se observa la presencia de metilciclohexano y de tolueno, como productos de la hidrogenación y deshidrogenación del metilciclohexeno, respectivamente, junto con compuestos tales como dimetilciclopentanos, benceno y xilenos, los cuales ponen de manifiesto la alta reactividad del metilciclohexeno. Los cambios de selectividad con el tiempo, así como el mecanismo de formación de los productos no procedentes de la reacción de deshidrogenación son interesantes y podrían ser objeto de estudio posterior, sin embargo lo más destacable desde el punto de vista de este estudio es que la conversión a tolueno es del 14,7 %, mientras que con el metilciclohexano, en las mismas condiciones, es solo del 1,1 %. Esto indica que la velocidad de deshidrogenación del metilciclohexeno es más de diez veces superior que la del metilciclohexano.

Tabla 2

Distribución de los productos de reacción del metilciclohexeno sobre YNaPt a 390 °C a 15 y 30 min. de reacción

Productos	% mol	
	15 min.	30 min.
Metilciclohexenos	40,4	40,1
Metilciclohexano	34,9	38,3
Tolueno	14,7	13,1
Dimetilciclopentanos	1,8	5,4
Benceno	0,7	2,4
Xilenos	7,0	0,2

#### 4. DISCUSION

Para la interpretación de datos cinéticos en catálisis heterogénea se han propuesto varios procedimientos, las ventajas y desventajas de los cuales han sido recientemente revisadas por Weller (13). Uno de los más usuales es el método Hougen y Watson (14), el cual se ha utilizado en este estudio.

Se consideraron diversos mecanismos y pasos determinantes de la velocidad de reacción y se dedujeron diez posibles ecuaciones de velocidad (15). En una selección previa (11), basada en los datos de velocidad inicial en función de la presión de metilciclohexano, se encontró que la única ecuación (entre las postuladas) que satisfacía tales datos correspondía a:

$$v = \frac{k K_M \left( P_M - \frac{P_T P_H}{K} \right)}{(1 + K_M P_M + K_H P_H + K_T P_T)^2} \quad (1)$$

$v$  = velocidad de reacción  
 $k$  = constante de velocidad  
 $K$  = constante de equilibrio termodinámica  
 $K_i$  = coeficiente de adsorción  
 $p_i$  = presión parcial  
 $M$  = representa metilciclohexano  
 $T$  = representa tolueno  
 $H$  = representa hidrógeno

la cual puesta en forma lineal se pueda reordenar y transformarse en:

$$\left[ \frac{P_M - \frac{P_T P_H}{K}}{v} \right]^{\frac{1}{2}} = d + a P_M + b P_H + c P_T \quad (2)$$

siendo:

$$d = \sqrt{\frac{2}{k K_M}}, \quad a = \sqrt{\frac{2}{k K_M}} K_M, \quad b = \sqrt{\frac{2}{k K_M}} K_H, \quad c = \sqrt{\frac{2}{k K_M}} K_T$$

En el caso que se alimente con mezclas que no contengan tolueno y que las conversiones sean pequeñas, se puede considerar que  $P_T = 0$ . Si, además, los experimentos se han efectuado manteniendo constante la presión parcial de metilciclohexano o de hidrógeno, la ecuación (2) quedará reducida a una relación lineal entre el término  $\sqrt{\frac{P_M}{v}}$  y  $P_H$  o  $P_M$ , respectivamente. La figura 2 muestra

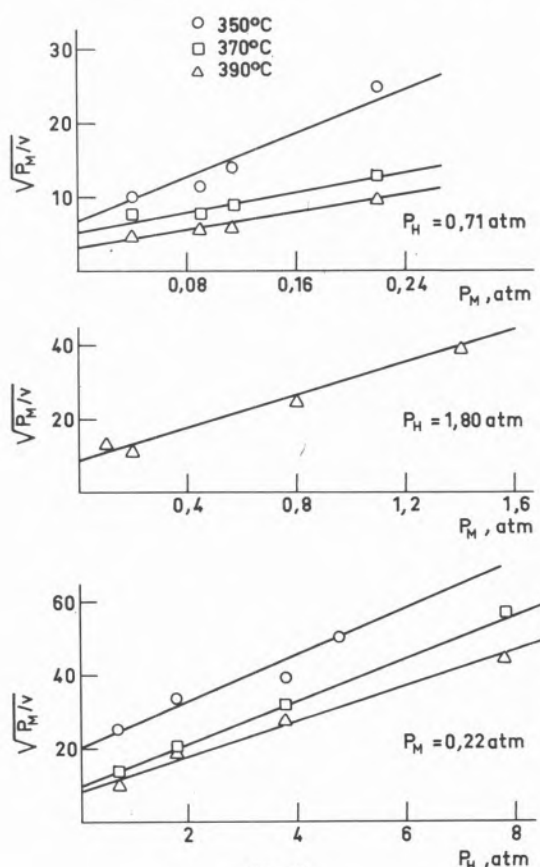


Fig. 2

Representación de  $\sqrt{\frac{P_M}{v}}$  frente a  $P_M$  ó  $P_H$

que esta condición se cumple al representar los datos experimentales correspondientes a las dos series de medidas efectuadas a presión constante de metilciclohexano o de hidrógeno. Por tanto, la ecuación (1) propuesta anteriormente (11) sigue siendo adecuada para correlacionar los resultados obtenidos en el nuevo intervalo de presiones estudiado.

A partir de los datos de la tabla 1 y mediante un ajuste por regresión lineal se han calculado los parámetros  $d$ ,  $a$  y  $b$  de la ecuación (2) y con ellos los valores de  $k$ ,  $K_M$  y  $K_H$ , los cuales se presentan en la tabla 3. La validez de la ecuación (1) para reproducir los valores experimentales se muestra en la figura 3, en donde se comparan la velocidad de reacción obtenida experimentalmente y la calculada con dicha ecuación utilizando las constantes dadas en la tabla 3. Las

Tabla 3  
Constantes de velocidad de reacción y de adsorción

Temp °C	$k \times 10^2$ moles/min g cat	$K_M$ atm <sup>-1</sup>	$K_H$ atm <sup>-1</sup>
350	2,57	113,98	6,88
370	6,16	34,15	6,51
390	6,38	12,24	3,08

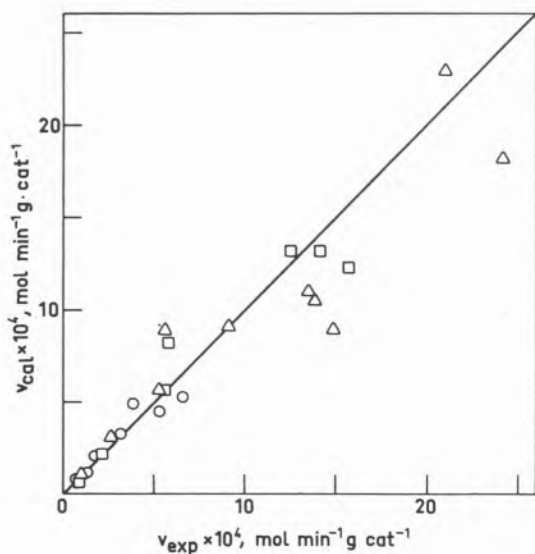


Fig. 3

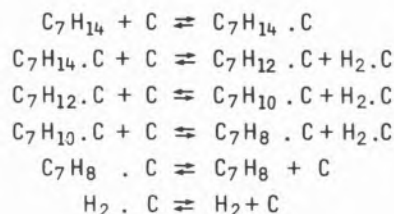
Comparación entre los valores experimentales y calculados de la velocidad de reacción. Símbolos los mismos que se indican en la figura 2

desviaciones mayores se obtienen a 390 °C, y corresponden fundamentalmente a las medidas efectuadas a presión atmosférica, que son precisamente, aquellas en las que la desactivación del

catalizador fue bastante acusada en tales condiciones y los valores de la velocidad de reacción inicial se obtuvieron mediante una extrapolación. Sin embargo, en general, la concordancia es satisfactoria a velocidades de reacción bajas, sobre todo a las temperaturas de reacción inferiores.

Estos resultados permiten, pues, aceptar, como probable que el mecanismo verdadero de la reacción pueda ser el correspondiente a la ecuación (1), que representa un mecanismo en el que la adsorción de metilciclohexano tiene lugar sobre dos centros iguales, en los que quedan adsorbidos el tolueno y el hidrógeno, compitiendo con el reactante. Este efecto inhibitor del tolueno sobre la velocidad de reacción está de acuerdo con el hecho de que generalmente los compuestos insaturados se adsorben más fuertemente que los saturados. Evidencia experimental de esto se ha obtenido estudiando la adsorción de ciclohexano y benceno sobre zeolitas tipo faujasita (16), sistema que es muy semejante al de metilciclohexano y tolueno.

El paso controlante de la velocidad, de acuerdo con la ecuación (1), es la reacción de superficie, la cual en nuestro esquema cinético inicial se consideró como una sola etapa por razones de simplicidad, pero muy probablemente consta de varias etapas de deshidrogenación sucesiva del metilciclohexano, en las que se formarán compuestos intermedios tales como metilciclohexenos y metilciclohexadienos, algunos de los cuales pueden pasar a la fase gas. El hecho de que entre los productos aparezcan metilciclohexenos, pero no metilciclohexadienos, por una parte, y por otra la velocidad de deshidrogenación de los metilciclohexenos, medida experimentalmente, fuese más de diez veces mayor que la del metilciclohexano, nos lleva a proponer como mecanismo de reacción más probable el siguiente esquema :



en donde C representa un centro activo.

En este esquema reactivo, la etapa más lenta correspondería a la segunda, es decir, a la formación del metilciclohexeno. Esta conclusión es análoga a la que llegaron Hishida y col. (7) estudiando la deshidrogenación de ciclohexano y sus metil-derivados sobre catalizadores de óxido de cromo-alúmina y óxido de molibdeno-alúmina mediante la técnica de pulso. Sin embargo Sinfelt y col. (8), utilizando un sistema de flujo y condiciones experimentales muy parecidas a las nuestras, propusieron como paso controlante de la velocidad de deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno sobre un catalizador de  $Pt-Al_2O_3$  la desorción de tolueno. Estos autores fundamentan su esquema cinético en que de acuerdo con sus resultados la reacción era prácticamente de orden cero con respecto al metilciclohexano e hidrógeno y también en que no observaron efecto inhibitor cuando se adicionó benceno o xileno a la alimentación de metilciclohexano.

Una representación de Arrhenius (fig. 4), de las constantes  $k$ ,  $K_M$  y  $K_H$  de la tabla 3 nos dio para la energía de activación aparente y coeficientes de adsorción de metilciclohexano e hidrógeno los valores de  $E_A = 20 \pm 2$  kcal/mol,  $\Delta H_M = -46 \pm 2$  kcal/mol y

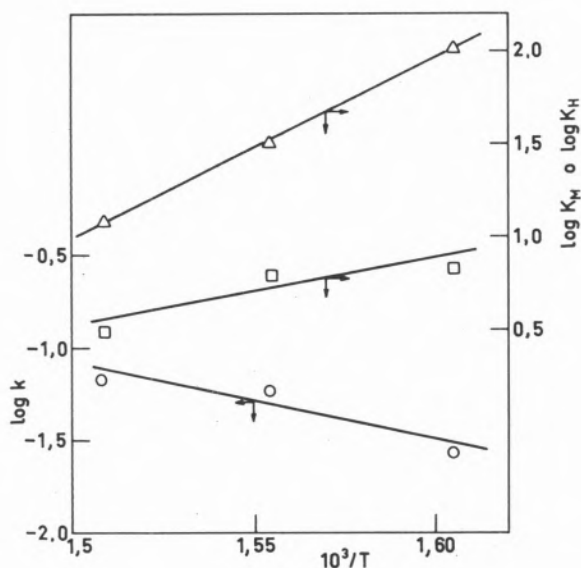


Fig. 4

Representación de Arrhenius de  $k$ ,  $K_M$  y  $K_H$

$\Delta H_H = -16 \pm 2$  kcal/mol, respectivamente. El valor hallado para la energía de activación aparente es algo menor que el dado en el trabajo previo (11), en donde se utilizaron para su cálculo valores de la velocidad de reacción; sin embargo es muy semejante a las 20 kcal/mol ó 24 kcal/mol que obtuvieron Hishida y col. (7) sobre los catalizadores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente, y también a las 21,5 kcal/mol dadas por Isagulyantz y col. (9) sobre un catalizador de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ . Por el contrario, Sinfelt y col. (8) con un catalizador de Pt soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hallaron una energía de activación de 33 kcal/mol, si bien con un esquema cinético distinto al propuesto en este estudio.

#### AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento al Dr. F. Sanchez Fernández por la colaboración prestada en la síntesis del metilciclohexeno.

#### BIBLIOGRAFIA

1. ANDREEV, A. A. y KIPERMAN, S. L.; Kin. i kat. 5, 869 (1965).
2. ANDREEV, A. A., SHOPOV, D. M. y KIPERMAN, S. L.; Kin. i kat. 7 (1), 120 (1966); ibid. 7 (6), 1092 (1966).
3. ROSS, R. A. y VALENTINE, J. H., J. Catal. 2, 39 (1965).
4. BRIDGES, J. N. y HOUGHTON, G., J. Amer. Chem. Soc. 81, 1335 (1959).
5. MENCIER, B., FIGUERAS, F., MOURGUES, L. y TRAMBOUZE, Y., J. Chim. Phys. 66, 171 (1969).
6. VAN WYNSBERGHE, J. y L'HOMME, G. A., J. Chim. Phys. 54 (1973).
7. HISHIDA, T., UCHIJIMA, T., y YONEDA, Y., J. Catal. 17, 287 (1970).
8. SIN FELT, J. H., HURWITZ, H. y SHULMAN, R. A., J. Phy. Chem. 64, 1959 (1960).
9. ISAGULYANTZ, G. V., KAMMAROVA, E. N. y BALANDIN, A. A., Dok. Akad. Nauk. Ser. Khim. 164, 1307 (1965).
10. RITCHIE, A. W. y NIXON, A. C., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 5, 59 (1966).
11. CID ARANEDA, R. y LOPEZ AGUDO, A., An. Quím. 73, 317 (1977).
12. CORMA CANÓS, A., Tesis Doctoral, Univ. de Madrid, Nov. (1976).
13. WELLER, S. W., Advan. Chem. Ser. 148, 26 (1975).
14. YANG, K. H., y HOUGEN, O. A., Chem. Eng. Prog. 46, 146 (1950).
15. CID ARANEDA, R., Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, Mayo (1974).
16. BAIK-HYON HA, BARTHOMEUF, D. y TRAMBOUZE, Y., J. Chim. Phys. 70, 463 (1973).

#### ABSTRACT

The kinetics of the dehydrogenation reaction of methylcyclohexane to toluene over a platinum-on-YNa zeolite catalyst has been studied in the temperature range 350-390 °C, at methylcyclohexane partial pressures from 0,04 to 1,40 atmospheres and hydrogen pressures from 0,71 to 6,78 atmospheres. The results fitted satisfactorily to a Langmuir type rate equation of adsorption on two equal sites, with the rate controlling step being the surface reaction. Toluene and hydrogen inhibit the reaction. The apparent activation energy for the reaction was found to be  $20 \pm 2$  kcal/mol. From supplementary data with methylcyclohexene it is deduced that the slowest step in the surface reaction corresponds to the methylcyclohexene formation.